

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-330955  
(P2001-330955A)

(43)公開日 平成13年11月30日(2001.11.30)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テームト*(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/46		C 0 8 F 2/46	4 J 0 0 2
216/14		216/14	4 J 0 1 1
218/04		218/04	4 J 1 0 0
220/10		220/10	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-149968(P2000-149968)

(22)出願日 平成12年5月22日(2000.5.22)

(71)出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72)発明者 大谷 充孝

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ  
ル硝子株 式会社化学研究所内

(72)発明者 堤 憲太郎

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ  
ル硝子株 式会社化学研究所内

(74)代理人 100108671

弁理士 西 義之

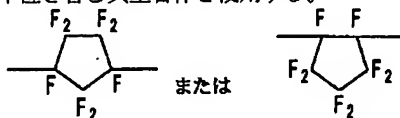
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物およびパターン形成方法

## (57)【要約】

【課題】 酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化する基材樹脂および酸発生剤を含有するポジ型レジスト組成物において、真空紫外領域のレーザー光に使用するポジ型レジスト組成物を提供する。

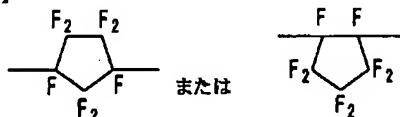
【解決手段】 基材樹脂として、構成単位として式1で表される単位を含む共重合体を使用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸的作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化する樹脂および酸発生剤を含有するポジ型レジスト組成物において、該樹脂が式(1)、

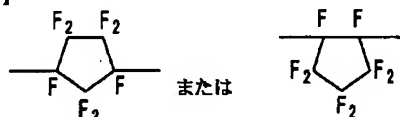
## 【化1】



で表される単位を1モル%以上と他のビニル化合物に由来する単位99モル%以下とからなる含フッ素共重合体であることを特徴とする真空紫外領域のレーザー用ポジ型レジスト組成物。

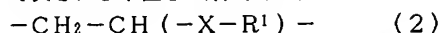
【請求項2】含フッ素共重合体が式(1)、

## 【化2】



10

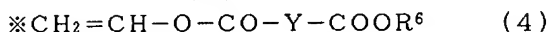
\*で表される単位と一般式(2)



(式中、Xは単結合または二価の有機基を表し、R<sup>1</sup>は、 $-\text{COOR}^2$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{OR}^4$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^5$ または環に窒素原子を有するヘテロアリール基を表す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は置換基を有することもあるC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>の炭化水素基であり、置換基はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭化水素基、フルオロアルキル基またはヒドロキシル基を表す。)で表される単位を含む含フッ素共重合体である請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】一般式(2)で表される単位が、一般式(3)

## (3)



(式中、Yは単結合または二価の有機基を表し、R<sup>6</sup>は置換基を有することもあるC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>の炭化水素基であり、置換基はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭化水素基、フルオロアルキル基またはヒドロキシル基を表す。)または一般式(5)

## (5)

★れたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項9】露光光が、Xe<sub>2</sub>エキシマレーザー光、F<sub>2</sub>エキシマレーザー光、Kr<sub>2</sub>エキシマレーザー光、ArKrエキシマレーザー光、Ar<sub>2</sub>エキシマレーザー光又は軟X線であることを特徴とする請求項8に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

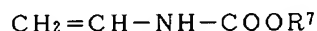
【発明の属する技術分野】本発明は新規なポジ型レジスト組成物に関し、より詳しくは、真空紫外領域(VUV)レーザー特にF<sub>2</sub>エキシマレーザー光に対して透明性が高く、かつ高感度なポジ型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体素子や液晶素子などの製造においては、化学増幅型レジスト組成物が使用されるようになってきた。この化学増幅型レジスト組成物は、活性エネルギー線の照射により生成した酸の触媒作用を利用したレジストであって、高い感度と解像性を有し、活性エネルギー線の照射により酸を発生する化合物すなわち酸発生剤の使用量が少なくてもよいという利点を有して

す。)または一般式(4)

※



(式中、R<sup>7</sup>は置換基を有することもあるC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>の炭化水素基であり、置換基はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭化水素基、フルオロアルキル基またはヒドロキシル基を表す。)で表されるビニル化合物に由来する基である請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】一般式(4)で表されるビニル化合物におけるYで表される基が、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>の飽和炭化水素基であることを特徴とする請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項5】一般式(4)で表されるビニル化合物におけるR<sup>6</sup>で表される置換基が、1~9個のフッ素原子を有することもあるtert-ブチル基であることを特徴とする請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項6】溶剤に溶解させたことを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項7】真空紫外領域のレーザーがF<sub>2</sub>エキシマレーザーであることを特徴とする請求項1乃至6の何れかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項8】請求項1乃至7に記載のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜に1nm帯~190帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行った後、パターン露光★50

いる。

【0003】この化学増幅型レジストにはポジ型とネガ型の2つのタイプがあり、これらは、一般に、酸発生剤と、発生する酸の作用により塩基性水溶液に対する溶解性が変化する被膜形成成分を基本成分としている。

【0004】これまで、化学増幅型レジストの被膜形成成分（樹脂成分）としては、KrFエキシマレーザー光（248nm）に対して透明性の高いポリヒドロキシシチレンやその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが、主として用いられてきた。

【0005】一方、半導体素子の微細化がますます進み、それに伴って、KrFエキシマレーザー光（248nm）を用いたプロセスから、ArFエキシマレーザー光（193nm）を用いたプロセスに移行し始めている。このArFエキシマレーザー光を用いたプロセスでは、前記ポリヒドロキシシチレンのようなベンゼン環を有する樹脂では、透明性が不十分であって、ほとんど使用不能であるため、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、例えば、エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステル系樹脂（特開平4-39665号公報）、メントールのようなテルペノイド骨格を有するアクリル酸又はメタクリル酸エステル樹脂（特開平8-82925号公報）などエステル部に脂環式炭化水素基を導入したものが提案されている。

【0006】しかしながら、半導体の進歩にともなってさらに微細化を追求する必要性から、ArFエキシマレーザーより短波長レーザーであるVUVレーザー特にF<sub>2</sub>エキシマレーザーを用いたプロセスが求められるようになってきた。ところが、上記ポリヒドロキシシチレンのようなベンゼン環を有する樹脂やアクリル樹脂では、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長157nm）等の真空紫外波長域では透明性が不十分であって、ほとんど使用不能である。したがって、半導体の進展のためにこの157nm以下の短波長域で透明性の高い新たなレジスト用樹脂が早急に必要になっている。一般的にパーフルオロ化合物はこの波長でも透明性が高いことが知られているが、これらのパーフルオロ化合物は一般的にレジスト技術で使用されている有機溶媒に不溶であることから、事実上使用できない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、VUV光、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザー光に対する透明性が高く、かつ高感度であり、さらに有機溶媒に対する十分な溶解性を有する樹脂、およびそれを用いたポジ型レジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0008】

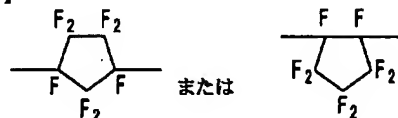
【課題を解決するための手段】本発明者らは、VUV光、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザーに感応する、優れた性質を有するポジ型レジスト組成物を開発すべく鋭意研究を

重ねた結果、露光により予め添加された酸発生剤から発生する酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化する樹脂として、主鎖に含フッ素脂肪族環状構造を有する重合体を用いることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化する樹脂および酸発生剤を含有するポジ型レジスト組成物において、該樹脂が式（1）、

【0010】

【化3】



【0011】で表される単位を1モル%以上と他のビニル化合物に由来する単位99モル%以下とからなる含フッ素共重合体であることを特徴とする真空紫外領域のレーザー用ポジ型レジスト組成物であり、他のビニル化合物に由来する単位が、一般式（2）

$-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{X}-\text{R}^1)-$  (2)

（式中、Xは単結合または二価の有機基を表し、R<sup>1</sup>は、 $-\text{COOR}^2$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{OR}^4$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^5$ または環に窒素原子を有するヘテロアリアル基を表す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は置換基を有することもあるC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>の炭化水素基であり、置換基はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭化水素基、フルオロアルキル基またはヒドロキシル基を表す。）で表される単位であるものが好適である。

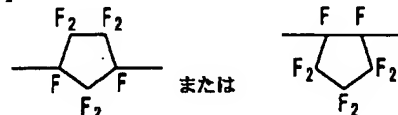
【0012】

【発明の実施の形態】本発明の組成物において、酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化する樹脂とは、活性エネルギー線が照射される前にはアルカリ性水溶液に不溶もしくは難溶であって、活性エネルギー線を照射したことにより酸発生剤から発生した酸の作用により樹脂に含まれる官能基が分解されカルボキシル基やヒドロキシル基に転換し、あるいは発生した酸が樹脂に含まれるアミノ基、アミド基などと錯体形成することによりアルカリ性水溶液に対して溶解性を示すようになる樹脂をいう。

【0013】本発明において使用する、主鎖に含フッ素脂肪族環状構造を有する重合体は、式（1）、

【0014】

【化4】



【0015】で表される単位と一般式（2）で表される

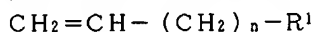
ビニル基に由来する単位を含む含フッ素共重合体である。

【0016】一般式(2)に含まれる官能基としては、分解されカルボキシル基やヒドロキシル基に転換し、あるいは発生した酸が樹脂に含まれるアミノ基、アミド基などと錯体形成することによりアルカリ性水溶液に対し親和性の変化する基であればよいが、アルコキシカルボニル基(-COOR)、アルコキシカルボニルオキシ基(-O-C(=O)OR)、アルコキシシル基(-OR)、アシルオキシシル基(-OC(=O)R)等および環に窒素原子を有するヘテロアリール基が好適である。化学増幅型として用いる場合には特にアルコキシカルボニル基(-COOR)、アルコキシカルボニルオキシ基(-O-C(=O)OR)でのRは4級炭素結合であるのが好ましく、例えば、*tert*-ブチル基またはそのハロゲン置換体は好ましい。

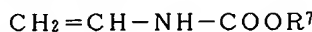
【0017】本発明の含フッ素共重合体のオクタフルオロシクロペンテンに由来する単位以外の単位は、単一の成分であってもよく、複数の成分であってもよくそれらは交互にまたはランダムに結合してよい。また、式(1)で表される単位と一般式(2)で表される単位の各成分は規則的にまたはランダムに結合してよい。

【0018】式(1)で表される単位は1モル%以上であり、5~99モル%が好ましく、10~99モル%がより好ましく、30~99モル%がさらに好ましい。ここで残りの成分は一般式(2)で表される単位であり、合計100モル%である。

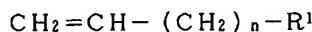
【0019】このような含フッ素共重合体は、オクタフルオロシクロペンテン1~99モル%とその他の重合性単量体99~1モル%からなる単量体混合物を共重合させることで得られ、また、オクタフルオロシクロペンテ\*



(式中、R<sup>1</sup>は-COOR<sup>2</sup>、-O-C(=O)OR<sup>3</sup>、-OR<sup>4</sup>または-OC(=O)R<sup>5</sup>を有する基を表し、nは0または1以上、好ましくは8以下の整数を表す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は置換基を有することもあるC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>の炭化水素基であり、置換基はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭化水素基、フルオロアルキル基またはヒドロキシル基を表す。)または一般式(4) ※



(式中、R<sup>7</sup>は置換基を有することもあるC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>の炭化水素基であり、置換基はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭化水素基、フルオロアルキル基またはヒドロキシル基を表す。)で表されるビニル化合物または一般式(6) ★

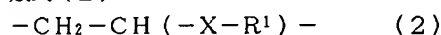


(式中、R<sup>1</sup>は-COOR<sup>2</sup>、-O-C(=O)OR<sup>3</sup>、-OR<sup>4</sup>または-OC(=O)R<sup>5</sup>を有する基を表し、nは0または1以上、好ましくは8以下の整数を表す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は置換基を有することもあるC<sub>1</sub>~C

\*ンを好ましくは5~99モル%、より好ましくは10~99モル%、さらに好ましくは30~99モル%として他の単量体との混合物を共重合させることで得られる。

【0020】オクタフルオロシクロペンテンの使用量が1モル%未満の場合には真空紫外領域の光透過率が不十分であり、オクタフルオロシクロペンテンの使用比率が多くなるほど真空紫外領域での光透過率は大きくなる。

【0021】本発明に係る含フッ素共重合体のオクタフルオロシクロペンテンに由来する単位以外の単位は、一般式(2)



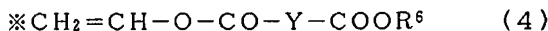
(式中、Xは単結合または二価の有機基を表し、R<sup>1</sup>は、-COOR<sup>2</sup>、-O-C(=O)OR<sup>3</sup>、-OR<sup>4</sup>、-OC(=O)R<sup>5</sup>または環に窒素原子を有するヘテロアリール基を表す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は置換基を有することもあるC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>の炭化水素基であり、置換基はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭化水素基、フルオロアルキル基またはヒドロキシル基を表す。)で表されるビニル基に由来する単位である。

【0022】Xとしては、単結合、-NH-、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、オキシアルキレン基またはこれらの二価の有機基が任意に結合した二価の有機基などが挙げられ、単結合、-NH-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> (pは1以上、好ましくは8以下の整数)で表されるアルキレン基;メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>- (qは1以上、好ましくは8以下の整数)で表されるオキシメチレン基、オキシエチレン基などが好ましい。

【0023】この様な単位を導入するには、一般式

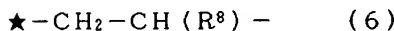
(3)

(3)



(式中、Yは単結合または二価の有機基を表し、R<sup>6</sup>は置換基を有することもあるC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>の炭化水素基であり、置換基はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭化水素基、フルオロアルキル基またはヒドロキシル基を表す。)または一般式(5)

(5)



(式中、R<sup>8</sup>は環に窒素原子を有するヘテロアリール基を表す。)で表されるビニル化合物を使用することができる。

【0024】一般式(3)

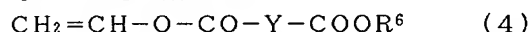
(3)

☆<sub>30</sub>の炭化水素基であり、置換基はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭化水素基、フルオロアルキル基またはヒドロキシル基を表す。)で表されるビニル化合物としては、不飽和カルボン酸エステル、アルケニル基を持つ

炭酸ジエステル、ビニルエーテル、カルボン酸ビニルなどが例示できる。具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*sec*-ブチル、アクリル酸*tert*-ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸イソヘキシル、アクリル酸アダマンチル、アクリル酸シクロヘキシルなど、ビニル酢酸メチル、ビニル酢酸エチル、ビニル酢酸プロピル、ビニル酢酸イソプロピル、ビニル酢酸*n*-ブチル、ビニル酢酸*sec*-ブチル、ビニル酢酸*tert*-ブチル、ビニル酢酸ペンチル、ビニル酢酸イソペンチル、ビニル酢酸ヘキシル、ビニル酢酸イソヘキシル、ビニル酢酸アダマンチル、ビニル酢酸シクロヘキシルなど、アリル酢酸メチル、アリル酢酸エチル、アリル酢酸プロピル、アリル酢酸イソプロピル、アリル酢酸*n*-ブチル、アリル酢酸*sec*-ブチル、アリル酢酸*tert*-ブチル、アリル酢酸ペンチル、アリル酢酸イソペンチル、アリル酢酸ヘキシル、アリル酢酸イソヘキシル、アリル酢酸アダマンチル、アリル酢酸シクロヘキシルなど、10-ウンデセン酸メチル、10-ウンデセン酸エチル、10-ウンデセン酸プロピル、10-ウンデセン酸イソプロピル、10-ウンデセン酸*n*-ブチル、10-ウンデセン酸*sec*-ブチル、10-ウンデセン酸*tert*-ブチル、10-ウンデセン酸ペンチル、10-ウンデセン酸イソペンチル、10-ウンデセン酸ヘキシル、10-ウンデセン酸イソヘキシル、10-ウンデセン酸アダマンチル、10-ウンデセン酸シクロヘキシルなど、炭酸メチルビニル、炭酸エチルビニル、炭酸プロピルビニル、炭酸イソプロピルビニル、炭酸*n*-ブチルビニル、炭酸*sec*-ブチルビニル、炭酸*tert*-ブチルビニル、炭酸ペンチルビニル、炭酸イソペンチルビニル、炭酸ヘキシルビニル、炭酸イソヘキシルビニル、炭酸アダマンチルビニル、炭酸シクロヘキシルビニルなど、炭酸メチルアリル、炭酸エチルアリル、炭酸プロピルアリル、炭酸イソプロピルアリル、炭酸*n*-ブチルアリル、炭酸*sec*-ブチルアリル、炭酸*tert*-ブチルアリル、炭酸ペンチルアリル、炭酸イソペンチルアリル、炭酸ヘキシルアリル、炭酸イソヘキシルアリル、炭酸アダマンチルアリル、炭酸シクロヘキシルアリルなど、アリルメチルエーテル、ビニル酢酸メチル、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルプロピルエーテル、アリルイソプロピルエーテル、アリル*n*-ブチルエーテル、アリル*sec*-ブチルエーテル、アリル*tert*-ブチルエーテル、アリルペンチルエーテル、アリルイソペンチルエーテル、アリルヘキシルエーテル、アリルイソヘキシルエーテル、アリルアダマンチルエーテル、アリルシクロヘキシルエーテルなど、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエ

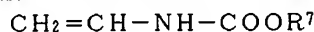
ーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*sec*-ブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルなど、また、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、パーフルオロペンチルビニルエーテル、パーフルオロヘキシルビニルエーテル、パーフルオロドデシルビニルエーテルパーフルオロビニルエーテルなどのパーフルオロビニルエーテル類などのフッ素化エーテル類、酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、ベオバ9酸ビニル（シェル化学社製）、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、シクロヘキサノールカルボン酸ビニル等が例示できる。

【0025】一般式(4)



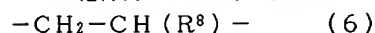
(式中、Yは単結合または二価の有機基を表し、R<sup>6</sup>は置換基を有することもあるC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>の炭化水素基であり、置換基はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭化水素基、フルオロアルキル基またはヒドロキシル基を表す。)で表されるビニル化合物としては、ジカルボン酸ビニルが例示でき、Yは、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、オキシアルキレン基またはこれらの二価の有機基が任意に結合した二価の有機基などが挙げられ、単結合、-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> (pは1以上、好ましくは8以下の整数)で表されるアルキレン基；メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、アリーレン基；フェニレン基、ナフタレン基などが好ましい。具体的には、シュウ酸ビニル、シュウ酸メチルビニル、シュウ酸エチルビニル、シュウ酸プロピルビニル、シュウ酸イソプロピルビニル、シュウ酸*n*-ブチルビニル、シュウ酸*sec*-ブチルビニル、シュウ酸*tert*-ブチルビニル、シュウ酸ペンチルビニル、シュウ酸イソペンチルビニル、シュウ酸ヘキシルビニル、シュウ酸イソヘキシルビニル、シュウ酸アダマンチルビニル、シュウ酸シクロヘキシルビニル、シュウ酸(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)ビニルなど、マロン酸ビニル、マロン酸メチルビニル、マロン酸エチルビニル、マロン酸プロピルビニル、マロン酸イソプロピルビニル、マロン酸*n*-ブチルビニル、マロン酸*sec*-ブチルビニル、マロン酸*tert*-ブチルビニル、マロン酸ペンチルビニル、マロン酸イソペンチルビニル、マロン酸ヘキシルビニル、マロン酸イソヘキシルビニル、マロン酸アダマンチルビニル、マロン酸シクロヘキシルビニル、マロン酸(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)ビニル、コハク酸ビニル、シュウ酸ビニル、コハク酸メチルビニル、コハク酸エチル

ビニル、コハク酸プロピルビニル、コハク酸イソプロピルビニル、コハク酸n-ブチルビニル、コハク酸sec-ブチルビニル、コハク酸t-ブチルビニル、コハク酸ペンチルビニル、コハク酸イソペンチルビニル、コハク酸ヘキシルビニル、コハク酸イソヘキシルビニル、コハク酸アダマンチルビニル、コハク酸シクロヘキシルビニル、コハク酸(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)ビニル、アジピン酸ビニル、アジピン酸メチルビニル、アジピン酸エチルビニル、アジピン酸プロピルビニル、アジピン酸イソプロピルビニル、アジピン酸n-ブチルビニル、アジピン酸sec-ブチルビニル、アジピン酸t-ブチルビニル、アジピン酸ペンチルビニル、アジピン酸イソペンチルビニル、アジピン酸ヘキシルビニル、アジピン酸イソヘキシルビニル、アジ\*



(式中、R<sup>7</sup>は置換基を有することもあるC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>の炭化水素基であり、置換基はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭化水素基、フルオロアルキル基またはヒドロキシル基を表す。)で表されるビニル化合物としては、ビニルカルバミン酸エステルが例示できる。具体的には、R<sup>7</sup>が炭素数1~10程度の直鎖または分岐を有するアルキル基;メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基などが挙げられる。

【0027】また、一般式(2)においてR<sup>1</sup>が環に窒素原子を有するヘテロアリール基である単位を導入するビニル化合物としては、一般式(6)



で表されるN-ビニルピリドン、2-ビニルピラジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジンなどが挙げられる。

【0028】本発明において、耐ドライエッチング性、密着性、塗布均一性、溶剤溶解性を高いレベルでバランスさせるために、ジカルボン酸ビニル単位を30モル%以上の範囲で含む共重合体とするのが好ましく、その際には化学増幅型のポジ型レジストで用いられている公知の耐ドライエッチング性を向上させ得る基又は酸解離性のアルカリ性水溶液に対する溶解抑制基によりカルボキシル基が保護されたジカルボン酸ジエステルが好ましく、具体的には、前記したビニル化合物のうち、アジピン酸メチルビニル、アジピン酸エチルビニル、アジピン酸プロピルビニル、アジピン酸イソプロピルビニル、アジピン酸n-ブチルビニル、アジピン酸sec-ブチルビニル、アジピン酸t-ブチルビニル、アジピン酸(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル、アジピン酸シクロヘキシルビニル、アジピン酸アダマンチルビニル、アジピン酸トリシクロデカニルビニルなどが好ましい。

【0029】本発明にかかる含フッ素共重合体は、一般式(3)~(6)で表される何れかのビニル化合物を適

\*ビン酸アダマンチルビニル、アジピン酸シクロヘキシルビニル、アジピン酸(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)ビニル、テレフタル酸ビニル、テレフタル酸メチルビニル、テレフタル酸エチルビニル、テレフタル酸プロピルビニル、テレフタル酸イソプロピルビニル、テレフタル酸n-ブチルビニル、テレフタル酸sec-ブチルビニル、テレフタル酸t-ブチルビニル、テレフタル酸ペンチルビニル、テレフタル酸イソペンチルビニル、テレフタル酸ヘキシルビニル、テレフタル酸イソヘキシルビニル、テレフタル酸アダマンチルビニル、テレフタル酸シクロヘキシルビニル、テレフタル酸(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)ビニルなどが挙げられる。

【0026】一般式(5)

(5)

※宜組み合わせ使用することができる。同一の一般式または異なる一般式で表されるものから選んで使用することができる。この場合、オクタフルオロシクロペンテンに対してジカルボン酸ビニルとビニルエーテルを組み合わせ共重合させるのが好ましく、さらに他のビニル化合物を共重合させるのも好ましい。またオクタフルオロシクロペンテンに対してジカルボン酸ビニルとカルボン酸ビニルを組み合わせ共重合させるのも好ましい。

【0030】さらに、一般式(2)で表されるビニル化合物と併せて、含フッ素共重合体の機械的性質、光学特性など、また重合反応性を改良するために、塩化ビニル、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、1, 1, 2-トリフルオロプロペン、3, 3, 3-トリフルオロプロペン、3, 3, 3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロペン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、トリメトキシビニルシラン、4-ビニルフェノール、4-ビニルアニリン、4-ビニル安息香酸(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)、N-ビニルカプロラクタム、を使用することもできる。また、ヘキサフルオロアセトンなどのビニル化合物など、トリフルオロメチル基が重合性二重結合に直接結合した化合物、またビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)イタコネートの様な1分子に4つのトリフルオロメチル基を有する重合性化合物、またα、α'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル基含有の単量体が好適に使用できる。さらにメタクリル酸エステルも使用できる。

【0031】本発明にかかる含フッ素脂肪族環状構造を有する重合体のよりVUV波長での透明性を高める目的で前記したビニル化合物のうちフッ素含有化合物を使用することが好ましい。

【0032】本発明にかかる共重合体を調製するには、ラジカル重合開始剤あるいはラジカル開始源の存在下で、塊状重合、溶液重合、懸濁重合または乳化重合などの公知の重合方法により、回分式、半連続式または連続式のいずれかの操作でおこなえばよい。

【0033】ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例としてアゾ系化合物、過酸化物系化合物、レドックス系化合物が挙げられ、とくにアゾビスイソブチロニトリル、*t*-ブチルパーオキシビバレート、過酸化ベンゾイル等が好ましい。

【0034】重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。

【0035】また、重合反応においては、重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては、ラジカル重合を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチルなどのエステル系、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素系、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶剤などがある。またこれらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。また、メルカプタンのような分子量調整剤を併用してもよい。共重反応の反応温度はラジカル重合開始剤あるいはラジカル重合開始源により適宜変更され、通常は20~200℃が好ましく、特に50~140℃が好ましい。

【0036】このようにして得られる本発明にかかる共重合体の溶液または分散液から、媒質である有機溶媒または水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈殿ろ過または減圧下での加熱留出等の方法がある。

【0037】そして、得られる本発明にかかる共重合体の数平均分子量（ゲルパーミュエーションクロマトグラフィによるスチレン換算の数平均分子量）としては、通常、1,000~100,000、好ましくは3,000~50,000である。

【0038】本発明組成物に用いられる光酸発生剤（B）については特に制限はなく、化学増幅型レジストの酸発生剤として用いられるものの中から、任意のものを選択して使用することができる。このような酸発生剤の例としては、以下に示すものがある。

【0039】ビススルホニルジアゾメタン類；例えばビス（*p*-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1,1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2,4-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタンなど。

【0040】ニトロベンジル誘導体類；例えば*p*-トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、*p*-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジルなど。

【0041】スルホン酸エステル類；例えばピロガロー

ルトリメシレート、ピロガロールトリシレートなど。

【0042】オニウム塩類；例えばジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、（4-メトキシフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（*p*-*tert*-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、（4-メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（*p*-*tert*-ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなど。

【0043】ベンゾイントシレート類；例えばベンゾイントシレート、 $\alpha$ -メチルベンゾイントシレートなど。

【0044】ハロゲン含有トリアジン化合物類；例えば2-（4-メトキシフェニル）-4,6-（ビストリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-（4-メトキシナフチル）-4,6-（ビストリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-〔2-（2-フリル）エテニル〕-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-〔2-（5-メチル-2-フリル）エテニル〕-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-〔2-（3,5-ジメトキシフェニル）エテニル〕-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-〔2-（3,4-ジメトキシフェニル）エテニル〕-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-（3,4-メチレンジオキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス（2,3-ジプロモプロピル）-1,3,5-トリアジン、トリス（2,3-ジプロモプロピル）イソシアヌレートなど。

【0045】シアノ基含有オキシムスルホネート化合物類；例えば、 $\alpha$ -（*p*-トルエンスルホニルオキシイミノ）-ベンジルシアニド、 $\alpha$ -（*p*-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ）-ベンジルシアニド、 $\alpha$ -（4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ）-ベンジルシアニド、 $\alpha$ -（4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ）-ベンジルシアニド、 $\alpha$ -（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）-4-クロロベンジルシアニド、 $\alpha$ -（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）-2,4-ジクロロベンジルシアニド、 $\alpha$ -（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）-2,6-ジクロロベンジルシアニド、 $\alpha$ -（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）-4-メトキシベンジルシアニド、 $\alpha$ -（2-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ）-4-メトキシベンジルシアニド、 $\alpha$ -（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）-チエン-2-イルアセトニトリル、 $\alpha$ -（4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ）-ベンジルシアニド、 $\alpha$ -〔（*p*-トルエンスルホニルオキシイミノ）-4-メトキシフェニル〕アセトニトリル、 $\alpha$ -



〔(ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル〕アセトニトリル、 $\alpha$  - (トシルオキシイミノ) - 4 - チエニルシアニドなどの特開昭60-65072号公報に記載の公知のオキシムスルホネートなどがある。

【0046】また、その他のオキシムスルホネート化合物の例としては、 $\alpha$  - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘプテニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロオクテニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - シクロヘキシルアセトニトリル、 $\alpha$  - (エチルスルホニルオキシイミノ) - エチルアセトニトリル、 $\alpha$  - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - プロピルアセトニトリル、 $\alpha$  - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - シクロペンチルアセトニトリル、 $\alpha$  - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - シクロヘキシルアセトニトリル、 $\alpha$  - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリルなどが挙げられる。

【0047】さらに、 $\alpha$  - (メチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - 4 - メチルフェニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 4 - プロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。これらの酸発生剤の中では、オニウム塩類及びシアノ基含有オキシムスルホネート化合物が好ましい。

【0048】本発明組成物においては、酸発生剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、その含有量は、樹脂成分100重量部に対して、通常0.5〜20重量部の範囲で選ばれる。この量

が0.5重量部未満では像形成性が不十分であるし、20重量部を超えると均一な溶液が形成されにくく、保存安定性が低下する傾向がみられる。

【0049】本発明組成物は、その使用に当たっては上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2 - ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類、キシレン、トルエンなどの芳香族系溶媒、フロン、代替フロン、パーフルオロ化合物、ヘキサフルオロイソプロピルアルコールなどのフッ素系溶剤、塗布性を高める目的で高沸点弱溶剤であるターペン系の石油ナフサ溶媒やパラフィン系溶媒などが使用可能である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0050】本発明組成物には、さらに所望により混和性のある添加物、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、クエンチャー、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤、消泡剤、相溶化剤、密着剤、酸化防止剤などの種々添加剤を含有させることができる。

【0051】本発明のポジ型レジスト組成物は、1nm帯〜190nm帯の波長を持つ露光光に適し、そのような露光光として、具体的には、Xe<sub>2</sub>エキシマレーザ光、F<sub>2</sub>エキシマレーザ光、Kr<sub>2</sub>エキシマレーザ光、ArKrエキシマレーザ光、Ar<sub>2</sub>エキシマレーザ光又は軟X線などが挙げられ、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザ光に好適である。

【0052】本発明組成物の使用方法としては、従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピンナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに露光装置などにより、エキシマレーザ光を所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれを現像液、例えば0.1〜10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実なパターンを得ることができる。

## 【0053】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は、VUV光、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザ光に対して透明性が高く、かつ高感度なポジ型レジストとして、超微細加工が要求される半導体素子などの製造に好適に用いられる。

## 【0054】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0055】〔実施例1〕アジピン酸 $\alpha$ -ブチルビニル 9.9g、 $\alpha$ -ブチルパーオキシビバレート 0.08g、酢酸ブチル 25gを内容積100mLのステンレス製容器に採取し、容器内を窒素置換した後脱気した。その後オクタフルオロシクロペンテン (OFCP E) 15.0gを導入した後に容器を密封し、60℃の\*

\*恒温水槽にて20時間重合を行った。重合終了後、内容を大量のヘキサンに注いで固体を得た。次いでこれをアセトンに溶解し、ヘキサンで再沈殿して精製重合体8gを得た。

【0056】得られた重合体の分子量をゲルパーミエーションクロマトフィーにより、ポリスチレンを標準試料としてテトラヒドロフラン (THF) を溶媒として測定したところ、数平均分子量 (Mn) 1.2万、重量平均分子量 (Mw) 2.1万であった。

〔実施例2～6、および比較例1〕単量体の種類と量、開始剤および溶媒の量などを表1に示す処方て実施例1と同様に反応を行い重合体を得た。得られた重合体の物性を表1に示す。

## 【0057】

【表1】

	実施例						比較例
	1	2	3	4	5	6	1
オクタフルオロシクロペンテン	15.0g	15.0g	15.0g	12.0g	12.0g	15.0g	—
酢酸ビニル	—	9.9g	—	9.9g	6.5g	6.9g	—
アジピン酸 $\alpha$ -ブチルビニル	9.9g	—	—	—	—	—	—
1-ビニル-2-ピロリドン	—	—	9.9g	—	—	—	—
HFA	—	—	—	3.0g	—	—	—
HFB	—	—	—	—	3.0g	—	—
アクリル酸 $\alpha$ -ブチル	—	—	—	—	3.4g	—	10.0g
シクロヘキサノール	—	—	—	—	—	3.0g	—
メタクリル酸メチル	—	—	—	—	—	—	10.0g
$\alpha$ -ブチルパーオキシビバレート	0.08g	0.13g	0.11g	0.13g	0.12g	0.12g	0.17g
酢酸ブチル	25g	25g	25g	25g	25g	25g	25g
収量	8g	9g	12g	11g	12g	16g	16g
分子量 Mn/Mw (万)	1.2/ 2.1	1.8/ 3.0	2.1/ 3.6	1.2/ 2.1	1.4/ 2.1	1.4/ 2.5	2.8/ 5.1
溶解性	○	○	○	○	○	○	○
157nm透明性	50%	52%	54%	60%	62%	60%	20%

HFA: 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロアセトン

HFB: 3, 3, 3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロパン

【0058】溶解性: 重合体がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサノン、酢酸ブチルのいずれかに室温で5g/溶媒100g以上溶解する場合可溶(○)、これらの何れの溶媒にも不溶(×)。

【0059】157nm透明性: 膜厚1000オングストロームの膜を真空紫外分光器で測定。

〔実施例7〕以下、本発明の実施の形態にかかるポジ型レジスト組成物およびパターン形成方法について、図1(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0060】まず、実施の形態に係るポジ型レジスト組成物として、実施例1で得られた含フッ素重合体を酢酸 $\alpha$ -ブチルに溶解し、8重量%溶液を作製した、さらに酸発生剤としてみどり化学製トリフェニルスルフォニウムトリフレート (TPS105) を含フッ素重合体100重量部に対して1重量部の割合で混合し、レジスト溶液を調製した。

※【0061】次いで、図1(a)に示すように、スピナーを用いて前記レジスト溶液を半導体基板1上に回転塗布し、110℃で60秒間プリベークしたところ、3000オングストロームの膜厚のレジスト膜2が得られた。ベース樹脂がアルカリ難溶性であるため、レジスト膜2はアルカリ難溶性である。次に、図1(b)に示すように、レジスト膜2に対して所望のパターンを描いたマスク3を背色させて、157nmのF<sub>2</sub>エキシマレーザ光4を照射して密着露光を行った。次に、図1(c)に示すように、半導体基板1ひいてはレジスト膜2をホットプレート5により110℃で60秒間加熱した。このようにすると、レジスト膜2の露光部2aにおいては、ベース樹脂がF<sub>2</sub>エキシマレーザ光4によって酸発生剤から発生した酸により分解するため、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜2の未露光部2bはアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。次いで、レジスト膜2に対して、2.38重量

※50

%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像し、30秒間水洗した。その結果、レジスト膜2の露光部2aのみ現像され、図1(d)に示すように、レジスト膜2の未露光部2bからなる矩形な形状の0.20 $\mu$ m線幅のレジストパターン6が得られた。

〔実施例8〕以下、本発明の実施の形態にかかるポジ型レジスト組成物およびパターン形成方法について、図2(a)～(e)を参照しながら説明する。

【0062】まず、実施の形態に係るポジ型レジスト組成物として、実施例2で得られた含フッ素重合体を酢酸n-ブチルに溶解し、8重量%溶液を作製した、さらに酸発生剤としてみどり化学製トリフェニルスルフォニウムトリプレート(TPS105)を含フッ素重合体100重量部に対して1重量部の割合で混合し、レジスト溶液を調製した。

【0063】次いで、図2(a)に示すように、スピナーを用いてシプレイ社製AR-19を前記半導体基板1上に回転塗布し、220℃90秒間のベークをしたところ、800オングストローム膜厚の反射防止膜7が得られた。次いで、図2(b)に示すように、スピナーを用いて前記レジスト溶液を反射防止膜7上に回転塗布し、110℃で60秒間プリベークしたところ、1000オングストロームの膜厚のレジスト膜8が得られた。ベース樹脂がアルカリ難溶性であるため、レジスト膜8はアルカリ難溶性である。次に、図2(c)に示すように、レジスト膜8に対して所望のパターンを描いたマスク9を介して、157nmのF<sub>2</sub>エキシマレーザー光10を照射して縮小投影露光(NA0.6)を行った。次に、図2(d)に示すように、半導体基板1、反射防止膜7ひいてはレジスト膜8をホットプレート5により110℃で60秒間加熱した。このようにすると、レジスト膜8の露光部8aにおいては、ベース樹脂がF<sub>2</sub>エキシマレーザー光10によって酸発生剤から発生した酸により分解するため、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜8の未露光部8bはアルカリ現

像液に対して難溶性のままである。次いで、レジスト膜8に対して、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像し、30秒間水洗した。その結果、レジスト膜8の露光部8aのみ現像され、図2(e)に示すように、レジスト膜8の未露光部8bからなる矩形な形状の0.08 $\mu$ m線幅のレジストパターン11が得られた。

【0064】〔実施例9～12、比較例2〕実施例3～6で得られた含フッ素共重合体を用いて、実施例8と同じ試験を行った。何れの場合も矩形な形状の0.08 $\mu$ m線幅のレジストパターンが得られた。また、比較例1で得られた含フッ素共重合体を用いて、実施例8と同じ試験を行ったが、きれいな矩形な形状のレジストパターンは得られなかった。

#### 【図面の簡単な説明】

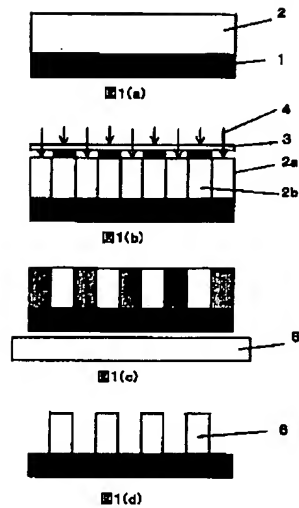
【図1】(a)～(d)は、本発明の実施例7の形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図2】(a)～(e)は、本発明の実施例8の形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

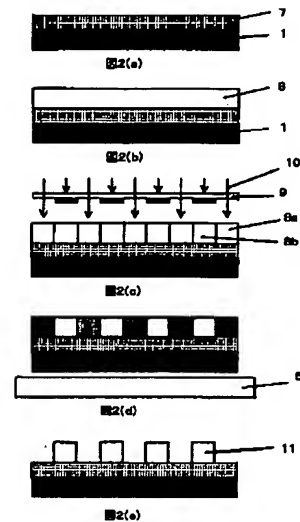
#### 【符号の説明】

- 1 半導体基板
- 2 レジスト膜
- 2a 露光部
- 2b 未露光部
- 3 マスク
- 4 F<sub>2</sub>エキシマレーザー光
- 5 ホットプレート
- 6 レジストパターン
- 7 反射防止膜
- 8 レジスト膜
- 8a 露光部
- 8b 未露光部
- 9 マスク
- 10 F<sub>2</sub>エキシマレーザー光
- 11 レジストパターン

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターム(参考)

C 0 8 F 226/02

C 0 8 F 226/02

232/04

232/04

C 0 8 K 5/00

C 0 8 K 5/00

C 0 8 L 27/12

C 0 8 L 27/12

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

(72)発明者 前田 一彦

東京都千代田区神田錦町1-3-7 セン  
 トラル硝子株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AB16 AC03 AC08

AD03 BE00 BE07 BF11 BF29

FA17

4J002 BE041 BF011 BG031 BJ001

BK001 EB116 ES006 EU186

EU196 EV236 EV246 EV296

FD206 GP03

4J011 RA03 RA10 RA11 SA78 SA79

SA83 SA84 SA87 UA02 UA04

VA01 WA01

4J100 AE13Q AG10Q AL01Q AN04Q

AR04P BA20Q BB07P CA04

JA38

## \* NOTICES \*

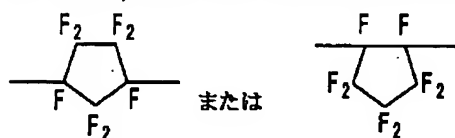
Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

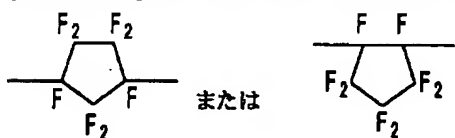
## [Claim(s)]

[Claim 1] It sets to the positive-resist constituent containing the resin and acid generator from which the solubility over alkaline solution changes with operations of an acid, and this resin is a formula (1). [Formula 1]

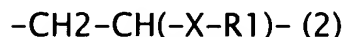


The positive-resist constituent for laser of the vacuum-ultraviolet field characterized by being the fluorine-containing copolymer which comes out and consists the unit expressed of more than 1 mol % and less than [ unit 99 mol % ] originating in other vinyl compounds.

[Claim 2] A fluorine-containing copolymer is a formula (1). [Formula 2]



The unit come out of and expressed, and a general formula (2)



(X expresses single bond or a bivalent organic machine among a formula, and R1 expresses the hetero aryl group which has a nitrogen atom to  $-\text{COOR}_2$ ,  $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_3$ ,  $-\text{OR}_4$ ,  $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}_5$ , or a ring.) It is also a certain hydrocarbon group of C1-C30 that R2, R3, R4, and R5 have a substituent, and a substituent expresses a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, a hydrocarbon group, a fluoro alkyl group, or a hydroxyl. Positive-resist constituent according to claim 1 which is a fluorine-containing copolymer including the unit expressed.

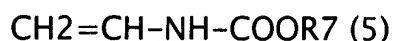
[Claim 3] The unit expressed with a general formula (2) is a general formula (3).



(R<sub>1</sub> expresses among a formula the basis which has -COOR<sub>2</sub>, -O-C(=O)OR<sub>3</sub>, -OR<sub>4</sub>, or -OC(=O)R<sub>5</sub>, and n expresses 0 or one or more integers.) It is also a certain hydrocarbon group of C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> that R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, and R<sub>5</sub> have a substituent, and a substituent expresses a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, a hydrocarbon group, a fluoro alkyl group, or a hydroxyl. Or general formula (4)



(Y expresses single bond or a bivalent organic machine among a formula, it is also a certain hydrocarbon group of C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> that R<sub>6</sub> has a substituent, and a substituent expresses a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, a hydrocarbon group, a fluoro alkyl group, or a hydroxyl.) Or a general formula (5)



(-- it is also a certain hydrocarbon group of C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> among a formula that R<sub>7</sub> has a substituent, and a substituent expresses a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, a hydrocarbon group, a fluoro alkyl group, or a hydroxyl Positive-resist constituent according to claim 1 which is a basis originating in the vinyl compound expressed with).

[Claim 4] The positive-resist constituent according to claim 3 with which the basis expressed with Y in the vinyl compound expressed with a general formula (4) is characterized by being the saturated-hydrocarbon machine of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

[Claim 5] The positive-resist constituent according to claim 3 with which the substituent expressed with R<sub>6</sub> in the vinyl compound expressed with a general formula (4) is characterized also by it being a certain tert-butyl to have 1-9 fluorine atoms.

[Claim 6] A positive-resist constituent given in the claim 1 or any of 5 they are.  
[ which is characterized by making it dissolve in a solvent ]

[Claim 7] A positive-resist constituent given in the claim 1 or any of 6 they are.  
[ which is characterized by the laser of a vacuum-ultraviolet field being F2 excimer laser ]

[Claim 8] The pattern formation method characterized by having the process which develops the resist film by which pattern exposure was carried out, and forms a resist pattern after irradiating the process which applies a positive-resist constituent according to claim 1 to 7 on a substrate, and forms a resist film, and the exposure light which has the wavelength of 1 nm band - 190 band in the aforementioned resist film and performing pattern exposure.

[Claim 9] The pattern formation method according to claim 8 that exposure light is

characterized by being Xe<sub>2</sub> excimer-laser light, F<sub>2</sub> excimer-laser light, Kr<sub>2</sub> excimer-laser light, ArKr excimer laser light, Ar<sub>2</sub> excimer-laser light, or a soft X ray.

---

[Translation done.]